

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—155453

⑤ Int. Cl.³
C 08 L 59/00
// (C 08 L 59/00
75/04)

識別記号

庁内整理番号
2102—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984) 9月 4日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全 30 頁)

⑭ 強化ポリオキシメチレン組成物

アメリカ合衆国デラウェア州19

810ウイルミントン・クレスト

フィールドロード10

⑮ 特 願 昭59—19528

⑯ 出 願 昭59(1984) 2月 7日

優先権主張 ⑰ 1983年 2月 7日 ⑱ 米国(US)

⑲ 464411

⑳ 1984年 1月 16日 ㉑ 米国(US)

㉒ 570037

㉓ 発 明 者 エドマンド・アーサー・フレツ
クスマン・ジュニア

㉔ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニ
モアス・アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州ウ
イルミントン・マーケットスト
リート1007

㉕ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外 1名

明 細 書

1. 発明の名称

強化ポリオキシメチレン組成物

2. 特許請求の範囲

1. 強化熱可塑性ポリオキシメチレン組成物で
あって、

(a) 15重量%より多くかつ40重量%よ
り少ない少なくとも1種の熱可塑性ポ
リウレタン、前記ポリウレタンは軟質
セグメントのガラス転移温度が-15
°Cより低い、および

(b) 少なくとも60重量%でありかつ85
重量%のより少ない少なくとも1種の
ポリオキシメチレンポリマー、前記ポ
リオキシメチレンポリマーは20,0
00~100,000の分子量を有す
る、

から本質的に成り、前述の重量%は成分(a)お
よび(b)の合計量にのみ基づき、前記熱可塑性

ポリウレタンはポリオキシメチレンポリマーの全
体にわたって平均の断面大きさが0.01~0.
9ミクロンである分離した相として分散されてお
り、そして前記組成物はアイゾッド値が375 J
/mより大きい、ことを特徴とする強化熱可塑性
(toughened)
ポリオキシメチレン組成物。

2. ポリオキシメチレンはホモポリマーである
特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. ポリオキシメチレンはコポリマーである特
許請求の範囲第1項記載の組成物。

4. ポリオキシメチレンは少なくとも1種のコ
モノマーを含有し、前記コモノマーは主原子価鎖
中に少なくとも2個の隣接炭素原子をもつオキシ
アルキレン基である特許請求の範囲第3項記載の
組成物。

5. 前記コモノマーは2~12個の炭素原子の
アルキレンオキシドから成る群より選ばれる特許
請求の範囲第4項記載の組成物。

6. 前記コポリマーはジポリマーであり、そし

て前記モノマーはエチレンオキシドである特許請求の範囲第5項記載の組成物。

7、コポリマーはターポリマーであり、そしてコポリマーはエチレンオキシドおよび1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテルである特許請求の範囲第5項記載の方法。

8、ポリオキシメチレンコポリマー中のモノマーの重量%は0.1~20.0である特許請求の範囲第4項記載の組成物。

9、モノマーはコポリマーの15.0重量%以下を構成する特許請求の範囲第8項記載の組成物。

10、モノマーはコポリマーの約2重量%を構成する特許請求の範囲第9項記載の組成物。

11、500 J/mより大きい^{1/2}付きアイゾッド値を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

12、650 J/mより大きい^{1/2}付きアイゾッド値を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

13、ポリオキシメチレンポリマーは25.0

の組成物。

20、熱可塑性ポリウレタンは組成物の25~32重量%を構成する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

21、熱可塑性ポリウレタン相の平均の断面大きさは0.7ミクロン以下である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

22、熱可塑性ポリウレタン相の平均の断面大きさは0.5ミクロン以下である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

23、熱可塑性ポリウレタンは分子量が少なくとも500の軟質セグメントからなる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

24、熱可塑性ポリウレタンは分子量が550~5000の軟質セグメントからなる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

25、熱可塑性ポリウレタンは分子量が1000~2500の軟質セグメントからなる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

00~90,000の分子量を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

14、ポリオキシメチレンポリマーは30,000~70,000の分子量を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

15、ポリオキシメチレンポリマーは0.1~30.0 g/10分の溶融流量を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

16、ポリオキシメチレンポリマーは0.5~10.0 g/10分の溶融流量を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

17、熱可塑性ポリウレタンは組成物の20~40重量%を構成する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

18、熱可塑性ポリウレタンは組成物の20~35重量%を構成する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

19、熱可塑性ポリウレタンは組成物の25~35重量%を構成する特許請求の範囲第1項記載

26、熱可塑性ポリウレタンは分子量が約250より小さいジオールの連鎖延長剤を含有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

27、熱可塑性ポリウレタンは0.95~1.08の~~イソシアネート~~と^{に對するイソシアネート}ヒドロキシルの比を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

28、熱可塑性ポリウレタンは0.95~1.05の~~イソシアネート~~と^{に對するイソシアネート}ヒドロキシルの比を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

29、熱可塑性ポリウレタンは0.95~1.00より小の~~イソシアネート~~と^{に對するイソシアネート}ヒドロキシルの比を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

30、熱可塑性ポリウレタンはヒドロキシル末端ポリエステル、ジオールの連鎖延長剤およびジイソシアネートの反応から誘導されたものである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

31、ポリエステルは、ポリカプロラクトン、ポリ(ブチレンアジベート)、ポリ(エチレンアジベート)およびそれらの混合物から成る群より

選ばれる特許請求の範囲第30項記載の組成物。

32、熱可塑性ポリウレタンは、ヒドロキシル末端ポリエーテル、ジオールの連鎖延長剤およびジイソシアネートの反応から誘導されたものである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

33、ポリエーテルは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(エチレンオキシド)、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとのコポリマー、およびそれらの混合物から成る群より選ばれる特許請求の範囲第32項記載の組成物。

34、熱可塑性ポリウレタンは、1,4-ブタンジオールおよび4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)および1,4-ブタンジオールの反応から誘導されたものである特許請求の範囲第30項記載の組成物。

35、熱可塑性ポリウレタンは0.8より大きい固有粘度を有する特許請求の範囲第34項記載

の組成物。

36、熱可塑性ポリウレタンは0.9より大きい固有粘度を有する特許請求の範囲第34項記載の組成物。

37、熱可塑性ポリウレタンは1.0より大きい固有粘度を有する特許請求の範囲第34項記載の組成物。

38、ジイソシアネートは、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)および2,4-トリレンジイソシアネートから成る群より選ばれる特許請求の範囲第31項記載の組成物。

39、ジイソシアネートは、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)および2,4-トリレンジイソシアネートから成る群

より選ばれる特許請求の範囲第33項記載の組成物。

40、ジイソシアネートは4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)である特許請求の範囲第38項記載の組成物。

41、ジイソシアネートは4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)である特許請求の範囲第38項記載の組成物。

42、ジイソシアネートは4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)である特許請求の範囲第39項記載の組成物。

43、ジイソシアネートは4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)である特許請求の範囲第39項記載の組成物。

44、グリコールは1,4-ブタンジオール、エチレングリコールおよび1,6-ヘキサジオールから成る群より選ばれる特許請求の範囲第26項記載の組成物。

45、グリコールは1,4-ブタンジオールで

ある特許請求の範囲第38項記載の組成物。

46、熱可塑性ポリウレタンは-20℃より低い軟質セグメントのガラス転移温度を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

47、熱可塑性ポリウレタンは-30℃より低い軟質セグメントのガラス転移温度を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

48、熱可塑性ポリウレタンは約-35℃より低い軟質セグメントのガラス転移温度を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

49、成型品の製造における使用に適した特許請求の範囲第1項記載の組成物。

50、特許請求の範囲第1項記載の組成物から作られた成型品。

51、シート、形材、棒材、フィルム、フィラメント、繊維、ストラップ、テープ、チューブおよびパイプから成る群より選ばれた特許請求の範囲第49項記載の成型品。

52、配向、延伸、コーティング、アニーリン

グ、塗装、積層およびめっきから成る群より選ばれた技術により後処理されている特許請求の範囲第49項記載の組成物。

53、熱可塑性ポリウレタンをポリオキシメチレンポリマーと、高剪断のもとに、組成物の成分の融点以上でありかつ成分の分解が起こる温度よりも低い温度において、混合することからなる、特許請求の範囲第1項記載の組成物の調製方法。

54、成分が混合されるダイの出口において測定した温度は170～260℃である特許請求の範囲第53項記載の方法。

55、成分が混合されるダイの出口において測定した温度は185～240℃である特許請求の範囲第53項記載の方法。

56、成分が混合されるダイの出口において測定した温度は200～230℃である特許請求の範囲第53項記載の方法。

57、高剪断の混合は二軸スクルー押出機内

で実施する特許請求の範囲第53項記載の方法。

58、押出機を出る組成物を急冷する特許請求の範囲第57項記載の方法。

59、圧縮成形、射出成形、押出、ブロー成形、回転成形、熔融紡糸および熱成形から成る群より選ばれる特許請求の範囲第46項記載の造型品の製造方法。

60、射出成形である特許請求の範囲第59項記載の方法。

61、成形前に組成物を170～250℃に加熱する特許請求の範囲第59項記載の方法。

62、成形前に組成物を185～240℃に加熱する特許請求の範囲第59項記載の方法。

63、成形前に組成物を200～230℃に加熱する特許請求の範囲第59項記載の方法。

64、成形の1形態でありかつ成型温度は10～120℃である特許請求の範囲第59項記載の方法。

65、成形の1形態でありかつ成型温度は10～100℃である特許請求の範囲第59項記載の方法。

66、成形の1形態でありかつ成型温度は50～90℃である特許請求の範囲第59項記載の方法。

3、発明の詳細な説明 (toughness)

本発明は、例外的な靱性をもつ、ある種のポリオキシメチレン組成物に関する。ポリオキシメチレン組成物は、一般に、ホルムアルデヒドのホモポリマーまたはホルムアルデヒドの環式オリゴマー、たとえば、トリオキサンのホモポリマー（それらの末端基はエステル化またはエーテル化により末端キャップされている）、ならびにホルムアルデヒドまたはその環式オリゴマーと主鎖中に少なくとも2個の隣接炭素原子をもつオキシアルキレン基とのコポリマー（前記コポリマーの末端基はヒドロキシル末端基をもつか、あるいはエステル化またはエーテル化により末端キャップさ

れていることができる）を包含すると理解すべきである。コモノマーの比率は、20重量%までであることができる。比較的高い分子量、すなわち、20,000～100,000のポリオキシメチレンに基づく組成物は、熱可塑性材料を用いるとき普通に採用されている技術、たとえば、圧縮成形、射出成形、押出、ブロー成形、回転成形、熔融紡糸、スタンピングおよび熱成形のいずれかによる半仕上げ製品および仕上げ製品の製造において有用である。このような組成物から作られた仕上げ製品は、きわめて望ましい物理的性質、たとえば、高い剛性、強さおよび溶媒抵抗性を有する。しかしながら、ある用途においては、従来、普通のポリオキシメチレン組成物で可能であったよりも大きい靱性を得ることが望ましいであろう。

米国特許第2,993,025号(1961年7月18日、A l s u p e t a l.) ; 米国特許第3,027,352号(1962年3月2

7日、Wallling et al.) ; 米国特許第3,743,614号(1973年7月3日、Wollers et al.) ; 米国特許第3,787,353号(1974年1月22日、Isii et al.) ; 米国特許第3,960,984号(1976年6月1日、Kohann) ; および米国特許第4,098,843号(1978年7月4日、Johnson) のすべては、ホモポリマーおよびコポリマーにの両者に基づく、種々のポリオキシメチレン組成物、およびこのような組成物を安定化する種々の技術を開示している。米国特許第2,993,025号は、ポリオキシメチレン組成物を合成ポリアミドと配合することにより安定化することを開示している。米国特許第3,027,352号は、ある種のポリオキシメチレンコポリマー組成物の熱安定性が対応するホモポリマーに比較して改良されることを開示している。米国特許第3,743,614号は、ポリオキシメチレン組成物をアルカ

とができる。

種々の添加剤をポリオキシメチレン組成物と一緒に使用して、このような組成物の靱性および耐衝撃性が改良された。本発明において到達された例外的な程度の靱性は、これまで達成されてきていない。さらに、本発明の組成物は、このような組成物の他の望ましい性質の犠牲を最小にして、例外的な程度の靱性を達成した。

米国特許第3,795,715号(1974年3月5日、Cherdon et al.) は、ポリオキシメチレン組成物を0.1~10重量部の(a) 1,000~1,000,000の平均分子量、(b) ポリオキシメチレンの結晶融点より低い軟化温度、および(c) -120~+30℃の二次転移温度を有するポリマーと配合することにより、ポリオキシメチレン組成物の耐衝撃性を改良することを記載しており、後者のポリマーは直径0.1~5ミクロンの粒子の形態で存在する。このようなコポリマーは、ポリエチレン、エ

リ士類金属化合物と(アルキル-ヒドロキシルフェニル)-カルボン酸およびポリオールのエステルとの組み合わせと配合することにより安定化することを開示している。米国特許第3,787,353号は、ポリオキシメチレン組成物を式 $R(NHCOCH_2X)_n$ 、式中Rは炭化水素基であり、Xはシアノまたはカルバモイル基であり、そしてnは2~6である、の化合物と配合することにより安定化することを開示している。米国特許第3,960,984号は、ポリオキシメチレン組成物をアミドオリゴマーと配合することにより安定化することにより安定化することを開示している。米国特許第4,098,843号は、ポリオキシメチレン組成物をある担体樹脂中のポリアミドの分散物と配合することにより安定化することを開示している。

上に引用した特許に記載されているポリオキシメチレン組成物は、本発明に従って変性して例外的な靱性によって特徴づけられる組成物にするこ

チレン/プロピレンコポリマー、(メト)アクリル酸エステルのホモポリマーまたはコポリマー、およびビニルエステルのホモポリマーまたはコポリマーを包含する。落錘衝撃試験により測定した適度の改良が開示されている。

米国特許第4,277,577号(1981年7月7日、Burg et al.) は、上の米国特許第3,795,715号に開示されているものに類似するが、ただセグメント化熱可塑性コポリエステルまたはポリウレタンであることができる第3ポリマーの0.01~20重量%までも含有する、ポリオキシメチレン組成物を開示している。

米国特許第3,850,873号(1974年11月26日、Wurm et al.) は、ガラス繊維強化ポリオキシメチレン組成物を0.5~10重量%の高分子量のポリウレタンと配合することにより、前記組成物の物理的性質(耐衝撃性を包含する)を改良することを開示してい

る。ポリウレタンは、●の実施例を除いて明確にされていない。耐衝撃性の適度の改良が開示されている。

英国特許第1,381,106号(1975年1月22日)は、少なくとも100,000の分子量の弾性ターポリマーをポリオキシメチレンブロックポリマーとウレタン、ウレイド、チオウレタンまたはチオウレイドの結合を介して共重合することにより、ポリオキシメチレンブロックポリマーの耐衝撃性を改良することを開示している。

米国特許第3,476,832号(1969年11月4日、Pritchard)は、熱可塑性オキシメチレンポリマーを、20重量%までの0℃以下のガラス転移温度を有するゴム状ポリマー材料と配合することにより、前記オキシメチレンポリマーの耐衝撃性を改良することを開示している。好ましくは、ゴム状材料は、20ミクロン以下の小さい平均直径の粒子として分散している。

るための、熱可塑性ポリウレタン以外の種々の添加剤の他の例は、米国特許第3,975,459号(1976年8月17日、Schmidt et al.)；米国特許第4,017,558号(1977年4月12日、Schmidt et al.)；特開昭48-15,954号(1973年2月28日)；および特開昭52-019,752号(1977年2月15日)に開示されている。

上に論じ、あるいは列挙した引用例のいずれも、本発明により達成可能な例外的な靱性を報告していない。

本発明は、例外的な靱性により特徴づけられる、ある種のポリオキシメチレン組成物に関する。ここで使用する「ポリオキシメチレン」という語は、ホルムアルデヒドのホモポリマーまたはホルムアルデヒドの環式オリゴマーのホモポリマー(それらの末端基はエステル化またはエーテル化により末端キャップされている)、およびホ

熱可塑性ポリウレタンは述べられていず、そして耐衝撃性の適度のみの増加が報告されている。

米国特許第3,642,940号(1972年2月15日、Burg et al.)は、ポリオキシメチレン成形用組成物を、弾性ポリマーと硬質ポリマーとの2相組成物と配合することにより、ポリオキシメチレン成形用組成物の耐衝撃性を改良することを開示している。熱可塑性ポリウレタンは、2相混合物の可能な弾性成分として述べられていない。

米国特許第3,749,755号(1973年7月31日、Bronstert et al.)は、ポリオキシメチレン成形用組成物を、-20℃以下のガラス転移温度を有する弾性グラフトポリマーと配合することにより、ポリオキシメチレン成形用組成物の耐衝撃性を改良することを開示している。熱可塑性ポリウレタンは、述べられていない。

ポリオキシメチレン組成物の耐衝撃性を改良す

ルムアルデヒドまたはその環式オリゴマーと主鎖中に少なくとも2個の隣接炭素原子をもつオキシアルキレン基とのコポリマー(前記コポリマーの末端基はヒドロキシル末端基をもつか、あるいはエステル化またはエーテル化により末端キャップされていることができる)を包含する。

ある種のポリオキシメチレンは、このようなポリオキシメチレンを用いて従来達成された程度の靱性よりもかなり高い例外的な靱性をもつ組成物に配合できることが発見された。さらに詳しくは、ある種の高分子量のポリオキシメチレンを、ある種のガラス転移温度が低い熱可塑性ポリウレタンエラストマーと、熱可塑性エラストマーの比率が15重量%より大きくかつ40重量%以下であり、かつ熱可塑性ポリウレタンエラストマーがポリオキシメチレンと均質に混合されかつその中に全体にわたって分離した相(下に定義するように、最小の方向において小さい平均の断面大きさを有する)として分散されるように、熔融配合す

るとき、得られる組成物は、標準アイゾッド試験 (ASTM D-256、方法-D) おいて測定するとき、例外的な靱性により特徴づけられる。本発明のポリオキシメチレン組成物は、 375 J/m (7.0 ft-lb/in) より大きい、好ましくは 500 J/m (9.4 ft-lb/in)、最も好ましい場合において 650 J/m (12.2 ft-lb/in) より大きいアイゾッド値により特徴づけられるであろう。これは、約 123 J/m 以下のアイゾッド値を示すであろう、未変性のポリオキシメチレンと対照することができるであろう。事実、本発明の組成物のいくつかは靱性が非常に高く、標準のアイゾッド衝撃試験において測定される範囲を越えること、これは約 1350 J/m (25.3 ft-lb/in) より大きいアイゾッド値を意味する、ことによって特徴づけられる。さらに、本発明の好ましい組成物は、種々の試験 (標準のアイゾッド試験を包含する) における延性破損を示すことなら

びに高いアイゾッド値を有することによって、例外的な靱性を証明する。

例外的に高い靱性、すなわち、 375 J/m (7.0 ft-lb/in) より大きいアイゾッド値をもつポリオキシメチレン組成物は、いくつかの重要なパラメーターまたは条件が共存するときのみ、作ることができることを発見した。

とくに、例外的に靱性のポリオキシメチレン組成物は、ポリオキシメチレンポリマーがある分子量を有することを必要とする。さらに詳しくは、ポリオキシメチレンポリマーは分枝鎖または直鎖であることができ、かつ $20,000 \sim 100,000$ 、好ましくは $25,000 \sim 90,000$ 、より好ましくは $30,000 \sim 70,000$ 、最も好ましくは $60,000 \sim 70,000$ の数平均分子量をもたなくてはならない。ポリオキシメチレンの分子量は、マークレゾール中のゲル透過クロマトグラフィーにより 160°C において、 60 および 1000 \AA の公称孔大きさのデュ

ポン P S M 型の 2 モードのカラムキッドを用いて、便利に測定することができる。ポリオキシメチレンポリマーの分子量が高過ぎると、加工の制限が発生し、そしてポリオキシメチレンを熱可塑性ポリウレタンと、短時間にかつ両成分の有意の分解を防止するために十分に低い温度において、配合することが困難であろう。この理由は、ポリオキシメチレンと熱可塑性ポリウレタンとの配合は、熱可塑性ポリウレタンが、十分な時間が与えられたとき、分解する温度に比較的近い温度において、通常実施されることにある。ポリオキシメチレンの分子量が高過ぎるとき、配合成分の均質な混合を達成するために配合中に加えられる機械的エネルギーの量は非常に大きいので、配合温度をポリウレタンの分解温度より低く維持することは、混合装置を外部冷却するときでさえ、困難であろう。ポリオキシメチレンの分子量が低すぎると、ポリオキシメチレンの溶融粘度は低くなり、そしてポリウレタンがポリオキシメチレンの全体

をとおして最小の方向において小さい平均の断面大きさを有する分離した相として分散するように、ポリウレタンとの均質な十分な混合を、適当な剪断レベルにおいて、達成することは困難であろう。ポリウレタン相の平均の断面大きさの重要性は、後述する。しかしながら、前述の限界の範囲内で、かつすべての他のパラメーターが等しいと仮定すると、一般にポリオキシメチレンの分子量が高くなると、本発明の組成物の靱性は高くなる。



ポリオキシメチレンをその数平均分子量により特徴づける別の方法として、ポリオキシメチレンはその溶融流量により特徴づけることができる。本発明の組成物における使用に適するポリオキシメチレンは、0.1~30g/10分の溶融流量(ASTM D-1238、手順A、条件G、直径1.0mm(0.0413インチ)のオリフィスを用いる)を有するであろう。好ましくは、本発明の組成物において使用するポリオキシメチレンの溶融流量は、0.5~10g/10分であろう。最も好ましいポリオキシメチレンは約1g/10分の溶融流量を有する直鎖のポリオキシメチレンまたは1g/10分より小の溶融流量を有するポリオキシメチレンである。

上に示したように、ポリオキシメチレンはホモポリマー、コポリマーまたはそれらの混合物であることができる。コポリマーはポリオキシメチレン組成物の製造に一般に使用されるモノマーの1種または2種以上を含有することができる。よ

85重量%より少なくあるべきである。したがって、熱可塑性ポリウレタンは組成物の少なくとも15重量%より多くかつ40重量%以下を構成するであろう。本発明の組成物は、ポリオキシメチレンおよびポリウレタンのみを上記述べた比率で含有する組成物、および他の成分、変性剤および/または添加剤、たとえば、ポリアミド安定剤、たとえば、米国特許第3,960,984号および同第4,098,843号に開示されているもの、酸化防止剤、顔料、着色剤、カーボンブラック、強化剤および充填剤を含有する(ただしポリオキシメチレンおよびポリウレタンの前述の比率は維持される)組成物を包含することを理解すべきである。前記限界の範囲内において、かつすべての他のパラメーターが等しいと仮定すると、熱可塑性ポリウレタンの比率が大きくなると、本発明の組成物の^{極端に}熱可塑性ポリウレタン相は連続となる傾向があるであろうから、ポ

リ普通に使用されるモノマーは、2~12個の炭素原子のアルキレンオキシドを包含する。コポリマーを選択するとき、モノマーの量は20重量%以下、好ましくは15重量%以下、最も好ましくは約2重量%であろう。最も好ましいモノマーはエチレンオキシドであり、そして好ましいポリオキシメチレンコポリマーはホルムアルデヒドとエチレンオキシドとのジポリマーであり、ここでエチレンオキシドの量は約2重量%である。一般に、ポリオキシメチレンホモポリマーはその剛性が大きいのでコポリマーよりも好ましい。本発明の組成物における使用に最も好ましいホモポリマーは、分子量が約65,000であるものおよび末端ヒドロキシル基が化学反応により末端キャップされて、それぞれエステル基またはエーテル基、好ましくはアセート基またはメトキシ基を形成しているものである。

本発明の組成物中のポリオキシメチレンの比率は、組成物の少なくとも60重量%のでありかつ

リオキシメチレン組成物のある性質、たとえば、^{極端に}熱可塑性は低下する。したがって、本発明の組成物の例外的な熱可塑性およびポリオキシメチレン組成物中に通常存在する他の高度に望ましい性質を達成するためには、一般に15重量%より大きくかつ40重量%までのポリウレタン、好ましくは20~40重量%、より好ましくは20~35重量%、ことに25~35重量%、最も好ましくは25~32重量%のポリウレタンを含有する組成物を仏ようとする。

例外的な熱可塑性により特徴づけられるポリオキシメチレン組成物の製造に必要な他の重要なパラメーターは、最小の方向において分散した熱可塑性ポリウレタン相の平均の断面大きさである。ポリオキシメチレンポリマーは本発明の組成物の連続相~~の連続相~~を構成し、そして熱可塑性ポリウレタンはポリオキシメチレンの連続相全体にわたり分散されるであろう。熱可塑性ポリウレタンはポリオキシメチレンの連続相全体にわたり分散した

(discrete particle)

離散粒子を構成することができ、そしてこの立体配置は組成物中のポリウレタンの比率が比較的低いとき普通に見い出される。ポリウレタンのこれらの粒子はほぼ球形である（すなわち、粒子は1.0にほぼ等しいアスペクト比を有するであろう）かあるいは細長く（すなわち、粒子は1.0より実質的に大きいアスペクト比を有するであろう）あることができ、そしてそれらの大きさの分布はガウス、2モードまたは多モードの分布であることができる。細長いとき、粒子はわずかに細長くかつほぼ長円形であることができるか、あるいはきわめて細長くかつポリオキシメチレンの連続相全体を通して走る熱可塑性ポリウレタンのストランドに類似することができる。事実このようなストランドは本発明の組成物から作られた物品の全長を連続的に走ることができる。あるいは、このようなストランドはポリオキシメチレンの連続相を通じて熱可塑性ポリウレタンの網状組織を形成するように、相互にからみ合うことができ、

きさを測定することは、本発明の組成物を特徴づけるために最も有用であることがわかった。

平均の断面大きさは、次ぎの技術により測定した。ダイヤモンドのナイフ "Sorvall-Christensen" FTS-LTC-2セクションナー (sectioner) を備え、-90°Cにおいて作動する "Sorvall" MT-2B超マイクロームを使用して、成形された0.32×1.27×12.7cm (1/8インチ×1/2インチ×5インチ) の棒材の中心から棒材の軸に対して垂直に厚さ200ナノメートルの断片を切った。本発明の組成物から射出成形された棒材の異方性のため、熱可塑性ポリウレタン相の平均の断面大きさの最も便利な、一致しかつ精確な特徴づけは、流れ方向に対して垂直にかつ0.32cm (1/8インチ) の棒材の中央において測定したとき、得られることがわかった。エタノールをナイフの潤滑剤として使用し、そしてある数のスライスを集め、次いで蒸留水を含むペト

特開昭59-155453(9)

そしてこの立体配置は、本発明の組成物中のポリウレタンの比率が比較的高いとき、最も普通に起こることがわかった。このような網状組織は本発明の高い靱性の組成物を構成すると信じられる。また、射出成形装置により引き起された配向のため、ポリウレタン相の形状は射出成形物品の中心付近よりも表面付近において異なることがある。

ポリウレタン相が細長いとき、伸びの方向は相のすべてについて一般に同一であり、かつ一般に組成物の調製の最終段階の間の組成物がなお熔融状態にある間に適用される剪断方向にある。本発明の組成物の調製において、組成物が二軸スクリュウ押出機により棒の形状に熔融配合され、次いで丸いダイを通過し、そして水中で急冷されるとき、熱可塑性ポリウレタンが伸びる場合、その伸びは一般に棒材の軸に対して平行であろう。伸びの方向に対して垂直の平面でかつ形成される物品の中心においてポリウレタン相の平均の断面大

り皿を配置する。エタノールと水との混合作用は、マイクロームしたスライスを分離して広げ、スライスを水の上部の浮かす。マイクロームしたスライスを200メッシュの銅の顕微鏡グリッド上に配置した。典型的な電子顕微鏡写真を2500×で、70mmのロールフィルムのカメラおよびイーストマン (Eastman) 5302フィルムを備えるツァイス (Zeiss) EM10A電子顕微鏡を80KVにおいて使用して撮影した。顕微鏡のネガの暗室の引伸しにより、11,800×で最後の20.3×25.4cm (8インチ×10インチ) の写真が得られる。

2つの10.2×12.7cm (4インチ×5インチ) 片を各20.3×25.4cm (8インチ×10インチ) の写真から切り、存在する場合、ポリウレタンの大部分が配向されている方向に対して各片の12.7cm (5インチ) のへりは平行であった。ほとんどの写真はこのような方向を有した。各写真は短い寸法を横切って1度に

1列でスポットスキャナーを200ミクロン平方でフライングすることにより捜査した。スポットのこの写真のラインは、グレーのレベルが相互に異なる明るい区域と暗い区域のバナーとして現われた。このラインの平均濃度を計算した。この平均値よりも暗い（より密な）画像のすべては、熱可塑性ポリウレタン相であると考えた。逆に、このラインより明るい画像のすべては、ポリオキシメチレンのマトリックスであると考えた。上リパルス（up pulse）（暗い区域すなわち熱可塑性ポリウレタン相）の平均長さを計算した。この測定値を以後「最小方向におけるポリウレタン相の平均の断面大きさ」、あるいは単に「平均の断面大きさ」という。

データを0-1000型スキャナー（Optronics International Inc. 製）により集め、記録した。

最小方向における分散した熱可塑性ポリウレタンの平均の断面大きさは本発明の組成物の靱性に

くもった区域として現われる）かつ、順次に、ポリウレタン相はポリオキシメチレンを強化するとき無効なほど小さすぎる、このような組成物を与えることがわかった。したがって、実際の事柄として、本発明の組成物におけるポリウレタン相は少なくとも0.01ミクロンの最小方向^ににおける平均の断面大きさを有するべきである。そして、この最小値を用いて、熱可塑性ポリウレタン相の平均の断面大きさが0.9ミクロン以下であるとき、例外的な靱性を有する本発明の組成物を作ることができる。好ましくは本発明の熱可塑性ポリウレタン相の平均の断面大きさは、0.7ミクロンより小さく、最も好ましくは0.5ミクロンより小さい。より小さい大きさは熱可塑性ポリウレタンのより低い濃度において例外的な靱性を与える。一般に、熱可塑性ポリウレタン相の最適な平均の断面大きさは約30重量%の熱可塑性ポリウレタンを有する組成物において約0.5ミクロン以下であろう。

ついて強い影響を及ぼすことが決定された。すなわち、すべての他のパラメーターが等しいと仮定すると、ポリウレタンの平均の断面大きさが小さくなると、靱性は高くなり、ただしポリウレタンはポリオキシメチレン中に溶解しているよりはむしろポリオキシメチレン全体中に離散相として存在し、かつさらにポリウレタン相は前述の技術により10,000×の倍率において有限の測定が可能でないほど小さくはない平均の断面大きさを有する。たとえば、1つの特定の熱可塑性ポリウレタン（「硬質」セグメントを含有しない、すなわち、連鎖延長剤を含有せずかつエチレンジペートを結合する1つのみのジイソシアネート基を含有し、分子量約2000およびT_g約20℃の「軟質」セグメントを有するエチレンジペートに基づく材料）は、ポリウレタン相の平均の断面大きさが前述の技術により実際に小さすぎると測定される（ポリウレタンは、離散相としてよりは、むしろ10,000×の倍率の写真において

例外的な靱性より特徴づけられるポリオキシメチレン組成物の製造に必要な他の重要なパラメーターは、特定の熱可塑性ポリウレタンの選択である。本発明の組成物における使用に適した熱可塑性ポリウレタンは、商業的に入手できるものから選択することができるか、あるいは既知の方法により製造することができる。（たとえば、Rubber Technology, 第2版, Maurice Morton (1973), 17章, Urethane Elastomers, D. A. Meyer, ことに453~456ページ参照）。ポリウレタンはポリエステルまたはポリエーテルジオールとジイソシアネートとの反応から、および必要に応じてこのような成分と連鎖延長剤、たとえば、低分子量のポリオール、好ましくはジオールと、またはジアミンとさらに反応させて炭素結合を形成することから誘導される。ポリウレタンエラストマーは一般に軟質セグメント、たとえば、ポリエステルまたはポリエステル

ジオール、および硬質セグメント、通常低分子量のジオールとジイソシアネートとの反応から誘導された硬質セグメントから構成される。硬質セグメントをもたないポリウレタンエラストマーを使用して、本発明の組成物を調製することができる。本発明の組成物において有用な他の熱可塑性ポリウレタンすべてを用いるときのように、ポリウレタン相のガラス転移温度と平均の断面大きさとの適切な組み合わせを達成することが必要であろう。前述のように、少なくとも1つの「すべて^(all soft)」の軟質^(all soft)エチレンアジペートに基づくポリウレタンは、押出しの間の通常の剪断で、ポリウレタン相の平均の断面大きさが実際に強化剤として効果的に機能するのにポリウレタンについて小さすぎる、生成物を与えることがわかった。いずれにしても、本発明の組成物において最も有用なポリウレタンは軟質セグメントおよび硬質セグメントの両者を含有する。

本発明の組成物において有用な熱可塑性ポリウ

上のジカルボン酸とのポリエステル化生成物を包含する。適当なジカルボン酸は、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、スベリン酸、メチルアジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、チオジプロピオン酸およびシトラコン酸および少量の芳香族ジカルボン酸を含有する混合物を包含する。適当な2価のアルコールは、1,3-または1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチルペンタンジオール-1,5、ジエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ペンタンジオール、1,12-ドデカンジオールおよびそれらの混合物を包含する。

さらに、ヒドロキシルカルボン酸、ラクトン、および環式カーボネート、たとえば、ε-カプロラクトンおよび3-ヒドロキシル酪酸をポリエステルの製造に使用できる。

好ましいポリエステルは、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(1,4-ブチレンアジペート)

レタンの調製において、少なくとも2個/分子のヒドロキシル基を有しかつ少なくとも約500、好ましくは約550~5,000、最も好ましくは約1,000~約2,500の分子量を有するポリマーの軟質セグメント物質たとえば、2価のポリエステルまたはポリアルキレンエーテルジオールを、有機ジイソシアネートと、多少の分歧鎖が存在しうるが、実質的に直鎖のポリウレタンポリマーが生ずるような比率で反応させる。約250より小さい分子量のジオールの連鎖延長剤を組み込むこともできる。ポリマー中のイソシアネート対ヒドロキシルのモル比は、好ましくは約0.95~1.08、より好ましくは0.95~1.05、最も好ましくは0.95~1.00である。さらに、1官能性のイソシアネートまたはアルコールを使用してポリウレタンの分子量を調整することができる。

適当なポリエステルポリオールは、1種または2種以上の2価のアルコールと1種または2種以

およびこれらのアジペートとポリエーカプロラクトンとの混合物を包含する。

適当なポリエーテルポリオールは、1種または2種以上のアルキレンオキシドと少量の1種または2種以上の活性水素含有基を有する化合物、たとえば、水、エチレングリコール、1,2-または1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールおよび1,5-ペンタンジオール、およびそれらの混合物との縮合生成物を包含する。適当なエチレンオキシド縮合物は、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドおよびそれらの混合物のものを包含する。適当なポリアルキレンエーテルグリコールもテトラヒドロフランから製造することができる。さらに、ポリエーテルポリオールは、モノマー、ことに不規則モノマーまたはブロックモノマーとして、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび/またはテトラヒドロフラン(THF)から誘導されたエーテルグリコールを含有

できる。あるいは、少量の3-メチルTHFとのTHFポリエーテルコポリマーを使用することもできる。

好ましいポリエーテルは、ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール(PTMEG)、ポリ(プロピレンオキシド)グリコール、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとのコポリマー、およびテトラヒドロフランとエチレンオキシドとのコポリマーを包含する。他の適当なポリマーのジオールは、性質が主として炭化水素であるもの、たとえば、ポリブタンジオールを包含する。

適当な有機ジイソシアネートは、1,4-ブチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロペンチレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシル-1,4-ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-ト

リレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとの異性体混合物、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、2,2-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1,4-ナフチレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、アゾベンゼン-4,4'-ジイソシアネート、m-またはp-テトラメチルキシレンジイソシアネートおよび1-クロロベンゼン-2,4-ジイソシアネートを包含する。4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよび2,4-トリレンジイソシアネートは好ましい。

塩化アジビルおよびビペラジンから誘導されたものを包含する第二アミド結合、およびPTME

Gおよび/またはブタンジオールのビスクロロホルメートを包含する、第二ウレタン結合も、ポリウレタン中に存在することもできる。

熱可塑性ポリウレタンの製造において連鎖延長剤として使用するのに適する2価アルコールは、妨害されないか、あるいは酸素またはイオウ結合により妨害された炭素連鎖を含有するもの、たとえば、次のものを包含する：

1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、イソプロピル-a-グリセリルエーテル、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、1,4-ブタンジオール、2,5-ヘキサンジオール、1,5-ペンタンジオール、ジ

ヒドロキシシクロペンタン、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、4,4'-シクロヘキサジメチロール、チオジグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ヒドロキシノンのジヒドロキシエチルエーテル、水素化ビスフェノールA、ジヒドロキシエチルテレフタレートおよびジヒドロキシメチルベンゼンおよびそれらの混合物。1,4-ブタンジオールテレフタレートのヒドロキシ末端オリゴマーを使用して、ポリエステル-ウレタン-ポリエステル反復構造を形成することもできる。ジアミンを連鎖延長剤として使用して尿素結合を形成することもできる。1,4-ブタンジオール、1,2-エタンジオールおよび1,6-ヘキサジオールは好ましい。

熱可塑性ポリウレタンの製造において、イソシアネート対ヒドロキシルの比は^(unity)1に近づけるべき

であり、そして反応は1または2工程の反応であることができる。触媒を使用することができ、そして反応は溶媒の存在または不存在で実施することができる。

ポリウレタンの選択に関して上に説明したこと以外に、熱可塑性ポリウレタンの最も重要な特性は軟質セグメントのガラス転移温度(T_g)である。ガラス転移温度をここに報告するときはいつでも、それは990型DTA基具へ取り付けたデュポン981型ダイナミック・メカニカル・アナリシス・セル(Dynamic Mechanical Analysis Cell)を使用して測定されたものである。セルは冷媒として液体窒素を使用し、かつ試料を保持する3.2cm(1.25インチ)のギャップを使用できるように変更した。振幅は0.2cmにセットした。信号の振幅に依存して、2.5℃/分の加熱速度を-170℃~0~40℃で使用した。読みは1℃の増分毎に取った。貯蔵弾性率および損失弾性率

をプロットし、そして主要な損失弾性率のピークを軟質セグメントのガラス転移温度として定義した。すべての他のパラメーターが等しいと仮定して、熱可塑性ポリウレタンの軟質セグメントのガラス転移温度が低くなると、靱性は高くなる。例外的な靱性を有する本発明の組成物は、熱可塑性ポリウレタンの軟質セグメントのガラス転移温度が-15℃より低いとき、作ることができる。好ましくは、ポリウレタンの軟質セグメントのガラス転移温度は-20℃より低く、最も好ましくは-30℃より低い。熱可塑性ポリウレタンの組み合わせまたは混合物を本発明の組成物において使用することもできそして、後述するように、ある種の組み合わせは別々に使用する前記組み合わせの成分のいずれの等量よりも効果があることが分った。

上に論じたこれらのパラメーターは、例外的な靱性を有するポリオキシメチレン/熱可塑性ポリウレタン組成物を製造できるかどうかを決定する

うえで、最も重要であることがわかった。明らかに、最適な組成物、すなわち、最高の靱性を有すると同時にポリオキシメチレン組成物および製作された物品において重要な他の性質の適度なレベルを維持する組成物は、これらの最も重要なパラメーターの各々について最適値を要す材料および条件を選択するとき、得られるであろう。たとえば、最適な組成物を得ようとするためには、高い分子量(たとえば、約63,000)のポリオキシメチレンホモポリマーおよび低い軟質セグメントのガラス転移温度(たとえば、約-35℃)の熱可塑性ポリウレタンを選択しかつ約70重量%のポリオキシメチレンを約30重量%の熱可塑性ポリウレタンと、これらの2成分を均質に混合しかつ熱可塑性ポリウレタンがポリオキシメチレン中に小さい分離した相として分散するような方法で、配合すべきであり、ここで前記ポリウレタン相は最小方向において0.5ミクロンより小さい平均の断面大きさを有する。同等に明

らかなように、上に論じた最も重要なパラメーターの1種または2種以上について最適値から逸脱することにより、最適な組成物のように多分高くないが、例外的な靱性を有する本発明の組成物を調製できるであろう。しかしながら、これらのパラメーターは、各々互いに、独立であり、そしてこれらのパラメーターの各々についての最適値から逸脱する効果は累積的であろう。こうして、これらのパラメーターのいくつかまたはすべてに関する周辺において実施するように選択するとき、有用であるが、その靱性が例外的なものよりも劣るポリオキシメチレン/熱可塑性ポリウレタン組成物を調製することが可能である。こうして、例外的な靱性と考えるものを定義することが重要となってくる。

本発明を定義する目的で、靱性はASTM D-256、方法Aに従い測定する。ATMIノッチング・カッター43-15型上で単一歯の切削車を、10.0の切削速度および6.0の供給速

度において、使用してノッチを形成した。試料は、成形後かつ試験前に、室温において3日間静置した。相対湿度は試料の靱性に有意に影響を及ぼさないで、試料の湿度のコントロールに努力を払う必要はなかった。試料は $12.7\text{ cm} \times 12.7\text{ cm} \times 0.32\text{ cm}$ (5インチ \times 1 $\frac{1}{2}$ インチ \times 1 $\frac{1}{8}$ インチ)の射出成形した棒材から調製し、各端からノッチでほぼ 3.1 cm (1 $\frac{1}{4}$ インチ)の半分に切った。各組成物の6つの試料を室温において試験し、そして平均値を報告した。

前述のように、本発明のポリオキシメチレン熱可塑性ポリウレタン組成物は、 375 J/m より大きい、好ましくは 500 J/m より大きい、より好ましくは 650 J/m より大きい、最も好ましくは 34 J より大きいアイゾッド値により特徴づけられるとき、例外的な靱性を有すると考えられる。したがって、本発明の組成物は、

(a) 15重量%より多くかつ40重量%よ

性質が維持されるかぎり、本発明の組成物に含めることができる。

上に論じたパラメーターは特定のポリオキシメチレン/熱可塑性ポリウレタン組成物が例外的な靱性より特徴づけられるかどうかを決定するとき最も重要なものであるが、他のパラメーターは特定の組成物の靱性へ少ない程度に影響を及ぼすことがある。たとえば、熱可塑性ポリウレタンとポリオキシメチレンとの相溶性は、組成物の性質に影響を及ぼすであろう。しかしながら、組成物のそれぞれの成分の相溶性は種々の技術により評価することができるが、1つの信頼性ある指示は臨界面張力である。臨界面張力は、試験すべきポリマー材料の成形されたブラックについて精製された液体を使用した接触角のグラフ処理により測定できる。ブラックについての各液体の進行角(advancing angle)は、3滴の増分の接触角を測定し、各液体について測定した6つの角度を得ることにより、得られる。平均値

り少ない少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタン、前記ポリウレタンは軟質セグメントのガラス転移温度が -15°C より低い、および

(b) 少なくとも60重量%でありかつ85重量%のより少ない少なくとも1種のポリオキシメチレンポリマー、前記ポリオキシメチレンポリマーは20,000~100,000の分子量を有する、

から本質的に成り、前述の重量%は成分(a)および(b)の合計量にのみ基づき、前記熱可塑性ポリウレタンはポリオキシメチレンポリマーの全体にわたって平均の断面大きさが0.9ミクロン以下である分離した相として分散されており、そして前記組成物はアイゾッド値が 375 J/m より大きい、ことを特徴とする。前述のように、種々の他の成分、変性剤および/または添加剤を、ポリオキシメチレンおよびポリウレタンの前述の

の範囲から著しく外れるデータの点はいずれも、それ上の計算から除外した。

生データを入力として使用して、各液体についての平均接触角(データの角度も示す)対その液体についての液体/表面張力のプロットをつくる。データの最小2乗から線を引く。表面張力の軸をこの直線が通過する点(コサインが1である)を、「臨界面張力」と呼ぶ。(たとえば、W. A. Zisman, "Relation of Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution," F. M. Fowkes 編, Contact Angle, Wettability, and Adhesion, Adv. Chem. Series 43, 1, 1964; および J. J. Bicerman, Physical Surfaces, Academic Press, N. Y. 1970, 参照)。

すべての他のパラメーターを等しいとすると、組成物の成分の臨界面張力の差が小さくなると、それらの成分の相溶性は大きくなり、かつポリウレタン相の平均の断面大きさは小さくなるであろう。しかしながら、上に示したように、ポリウレタンがポリオキシメチレンと相溶しすぎると、ポリウレタンはポリオキシメチレンの強化に有効ではないであろう。

同様に、配合温度における熱可塑性ポリウレタンの熔融粘度は、組成物の性質に影響を及ぼすであろう。熔融粘度が低すぎると、ポリウレタンを小さい平均の断面大きさを有する分離した相に分散することは困難であろう。熔融粘度が高すぎると、熱可塑性ポリウレタンはその分解温度において加工することが困難となる。ポリウレタンの熔融粘度に関する重要な面は、それが加工温度におけるポリオキシメチレンの熔融粘度にいかにか近づくかにあると信じられる。

実際の事柄として、配合温度におけるポリウレ

タンの粘度をもつべきであり、ポリブチレンアジベートの軟質セグメントを有するポリウレタンは好ましくは少なくとも0.9の固有粘度をもつべきであり、そしてポリエーテル型ポリウレタンは好ましくは少なくとも2.0の固有粘度をもつべきである。固有粘度はポリウレタンの近似の熔融粘度を評価するための1手段にすぎず、そして現実の問題のパラメーターである配合温度における熔融粘度であることを理解すべきである。したがって、非常に低い固有粘度を有するポリウレタンを用いて出発し、次いで配合操作の間、たとえば、出発材料のポリウレタンの固有粘度は非常に低かったが、さらに重合または橋かけし、こうしてポリウレタンの有効熔融粘度を所望レベルに増加することにより、前記ポリウレタンを変性することが可能である。あるいは、高い固有粘度を有するポリウレタンを用いて開始し、それを配合中に分解または加水分解して所望の有効粘度を得ることができであろう。あるいは、高分子量のポリウレタ

タンの熔融粘度は精確に測定できない。なぜなら、好ましい配合温度はポリウレタンの分解温度にきわめて近いからである。こうして、ポリウレタンの固有粘度をその代わりに使用する。熔融粘度は固有粘度に関係するが、必ずしも正比例しない。本発明の目的に対して、固有粘度が0.7以上(ASTM D-2857に従い、「スコット(Schoott)自動粘度計を用いてジメチルホルムアミド中の0.1%のポリウレタンおよび30℃において測定した)である熱可塑性ポリウレタンを一般に使用する。固有粘度が2.7までである熱可塑性ポリウレタンは本発明の組成物において有効に使用されたが、固有粘度が0.75~2.5であるものは一般に好ましく、1.0~1.7であるものは最も好ましい。また、ポリウレタンの好ましい固有粘度はポリウレタンの化学的型に依存することがわかった。たとえば、ポリエチレンアジベートの軟質セグメントを有するポリウレタンは好ましくは少なくとも0.7の固有

粘度を有するものと低分子量のポリウレタンとの配合物を使用することができるであろう。

特定の組成物の粘性に少ない程度に影響を及ぼしうる他の関連するパラメーターは、熱可塑性ポリウレタンの軟質セグメントの分子量である。軟質セグメントの分子量が低すぎると、ガラス転移温度は十分に低くないであろう。これは硬質セグメントからの軟質セグメントの分離が不完全であることによると信じられる。軟質セグメントの分子量が高すぎると、結晶化が起こり、そしてポリウレタンのガラス転移温度は高すぎるであろう。一般に、軟質セグメントの分子量は約550~約5000であり、好ましくは約850~3000、より好ましくは約1000~2500であるべきであり、最も好ましいポリウレタンは約2000の平均分子量の軟質セグメントを有する。所望の軟質セグメントの平均分子量は狭い分子量分布または広い分子量分布を用いて達成することができる。事実、非常に高い分子量および非常に低

い分子量の軟質セグメント（前述の範囲外）を有するポリウレタンの、軟質セグメントの平均分子量が前述の範囲内にあるような、配合物を用いて、すなわち、軟質セグメントについて極めて広い分子量分布をもつポリウレタンを用いて、本発明の組成物を調製することができる。

組成物、とくにポリウレタンの湿分は、達成される結果に影響を及ぼすであろう。水はポリウレタンと反応し、ポリウレタンを分解させ、ポリウレタンの有効分子量を低下させ、ポリウレタンの固有粘度および熔融粘度を低下させ、そして小さい平均の断面大きさを有するポリウレタン相を有する組成物をつくることを困難とさせることが知られている。したがって、乾燥しているほど好ましい。いずれの場合においても、本発明の組成物中の成分および本発明の組成物自体は、ことに水が逃げる機会がないとき、たとえば、射出成形中、0.2重量%より少ない、好ましくは0.1重量%より少ない水を含むべきである。

成分の融点以上において高い剪断を発現できる強力混合装置を使用して、ポリウレタンをポリオキシメチレン中に分散させることができる。このような装置の例は、ゴム用ロール機、内部ミキサー、たとえば、バンバリー（"Banbury"）ミキサーおよびブラベンダー（"Brabender"）ミキサー、外部的にまたは摩擦により加熱されたキャビティをもつ単一または多ブレード内部ミキサー、コニーダー（"Koonader"）、多バレル型ミキサー、たとえば、ファレル・コンティニユアス・ミキサー（"Farrell Continuous Mixer"）、射出成形機、および一軸および二軸スクリュー（同じ方向または異なる方向に回転する）の押出機を包含する。これらの装置は単独で、あるいは静止ミキサー、混合トービードおよび／または混合の内部圧力および／または強さを増加するための種々の装置、たとえば、この目的に設計された弁、ゲートまたはスクリューと組み

本発明の組成物の調製および成形において使用する加工条件も、組成物の粘性に影響を及ぼすことがある。前述のように、ポリウレタンは均質に混合しかつポリオキシメチレン中に小さい平均の断面大きさを有する分離した相として分散しなくてはならず、そして仕上げ製品の形成の間その状態で維持されなくてはならない。したがって、本発明の組成物について言及するとき、それは成形または造形された物品ならびに引き続いて造形または成形できる熔融配合された材料を包含することを意味する。



合わせて、使用することができる。最も好ましい本発明の組成物、すなわち、最高のノッチ付きアイゾッド値をもつ組成物、を得るためには、最大の効率、一致性および均一性をもって均質な混合を達成するであろう装置を使用することが重要である。前述の他のパラメーターと一緒に考慮したとき、組成物の成分として最適なものより劣ったものを選択する、たとえば、限界のガラス転移温度をもつポリウレタンを選択し、かつまた不十分な混合装置、たとえば、ゴムロール機、を選択すると、許容しえない組成物、たとえば、375 J/mより小さいノッチ付きアイゾッド値をもつ組成物が生じうる。したがって、連続的装置は好ましい。二軸スクリュー押出機、とくに高い強度の混合区画、たとえば、逆ピッチ要素および混練要素を組み込んだものは、ことに好ましい。この出願の実施例のすべてにおいて使用した混合装置は、特記しないかぎり、28 mmの同時回転するウェルナー（Werner）~~および~~フレイグラー

(Pfleiderer)の二軸スクリー押出機であり、2つの作動区画を含有し、合計5つの混練要素(75mm)、2つの逆転要素(24mm)、および真空口を、ダイへの供給スロートからの距離の約70%において有するスクリーの設定を用いた。すべてのゾーンは190℃にセットした。ダイの中から出る溶融物の温度は、約220~260℃であった。冷却水の低い流れを使用して、ある場合において温度を低下させた。押出機は200~250rpmにおいて運転し、処理速度は6.8~9.1kg(15~20ポンド)/時であった。窒素のブランケットを供給スロートにわたって維持して、酸素を排除しかつ成分の乾燥を保存し、そしてダイから出るストランドを水中で急冷し、ペレットの切った。これらの条件から逸脱可能である。たとえば、処理速度を調整して補償しかつ溶融しないかあるいは分解しない生成物が生成されない場合、190℃より低いかあるいは260℃より高い温度は可能で

関して前述したように、本発明の最も好ましい造形品、すなわち、最高の例外的な靱性をもつもの、を得るためには、上に論じたパラメーター、たとえば、ポリオキシメチレン中のポリウレタンの粒子サイズおよび分布を維持し、かつ好ましくは改良する成形装置を使用することが重要である。最適なものより劣った組成物の成分を選択し、かつまた好ましさに劣る混合装置、たとえば、圧縮成形機、を選択すると、許容しえない造形品、たとえば、375J/mより小さいノッチ付きアイゾッド値をもつものが生じうる。したがって、射出成形機はことに好ましい。最適な造形品の例は、シート、型材、棒材、フィルム、フィラメント、繊維、ストラップ、テープ、チューブおよびパイプを包含する。このような造形品は、配向、延伸、コーティング、アニール、塗装、積層およびめっきにより後処理することができる。本発明の物品は粉碎し、そして再成形することができる。

ある。しかしながら、溶融配合に170~260℃は好ましいと考えられ、185~240℃は好ましく、そして200~230℃は最も好ましい。示した溶融温度は、ダイ出口において取った測定値に基づく概算値である。押出機の形状に依存して、混合の最後の点とダイとの間において有意な冷却が存在しうる。実際の溶融温度は多少高いことがある。

造形品の製造に用いる製作条件は等しく重要である。なぜなら前もって溶融配合された材料から本発明の造形品を製造する場合、溶融配合された材料中に発生した条件、たとえば、ポリオキシメチレン中の熱可塑性ポリウレタン相の平均の断面大きさおよび分布、組成物の乾燥およびポリウレタン固有粘度および溶融粘度を維持することは重要であるからである。造形品は、いくつかの普通の方法、たとえば、圧縮成形、射出成形、押出、ブロー成形、回転成形、溶融紡糸および熱成形のいずれによっても作ることができる。混合装置に

一般に、造形品の製造に用いる条件は、溶融配合について前述した条件に類似するであろう。より詳しくは、溶融温度および滞留時間は、ポリウレタンの有意の分解が起こる点にまで使用することができる。好ましくは、溶融温度は約170~250℃、より好ましくは約185~240℃、最も好ましくは200~230℃であろう。本発明の組成物を射出成形するとき、製造される形状の複雑さにできるだけ一致するように型は冷たいことが好ましい。すなわち、一般に、型が冷たいほど、造形品の耐衝撃性は高くなる。しかしながら、型が冷たいほど、とくに通路が狭いか、あるいは形状が複雑であるとき、充填においてより^{困難である}。一般に、型温度は10~120℃、好ましくは10~100℃であり、最も好ましくは型温度は約50~90℃であろう。一般に、溶融物中の合計の保持時間は約3~15分であり、短い時間が好ましく、高品質の造形品の製造に一致する。溶融物中の合計の保持時間が長すぎると、ポリウレタ

ン相は分解および／●は粗大となることがある。たとえば、後に報告するアイゾッド試験において使用した標準の厚さ0.32cm (1/8インチ)の試験試料は、221-75-350型の1.5^オンスのアーバーク("A b u r g")往復スクリー射出成形機により、後部180℃、中央190℃、前部200℃およびノズル210℃のシリンダー温度の設定を用い、型温度90℃、背圧0.3MPa (50psi)、ラム速度5、45秒の射出／15秒の保持のサイクル、および汎用スクリーで、調製した。溶融物の合計の保持時間は、約5分であると推定された。試料を成形と試験との間において少なくとも3日間静置した。

以下の実施例において本発明の特定の実施態様と、上に論じたパラメーターの1種または2種以上を本発明の限界を規定する範囲の外に選択した対照実験の実施態様とのある種のかたわりの比較とを示す。本発明の組成物は例外的な靱性により

およびポリオキシメチレンに加えて、試験した組成物の2種(表Iおよび実施例118中の対照)を除外したすべては、1.5重量%のポリアミドオリゴマー安定剤(米国特許第3,960,984号に記載されているような)および0.1重量%の4,4'-ブチリデンビス(6-ヒープチルーm-クレゾール)酸化防止剤を含有した。表Iおよび実施例118中の対照は、0.4重量%のポリアミド安定剤(ほぼ43%のポリカプロラクタム、33.6%のポリヘキサメチレンアジバミド、および23.4%のポリヘキサメチレンセバカミドのターポリマー)および0.1重量%の2,2'-メチレンビス(6-ヒープチルー4-メチルフェノール)を含有した。さらに、実施例100~106において使用したコポリマーは、供給会社の登録添加剤を含有していることができる。特に述べないかぎり、ポリオキシメチレンは約63,000の数平均分子量をもつアセテート末端キャップされたホモポリマー(米国特許第

特徴づけられ●が、対照組成物はそうでないことが理解されるであろう。特記しないかぎり、すべての部およびパーセントは重量により、そして温度はセ氏である。本来SI単位でない測定値はどのように変換しかつ適当ならば四捨五入した。

以下の実施例において、曲げ弾性率は、ASTM 790、形状寸法A、方法Aに従い、3つの試料について決定し、そして平均値を報告する。試料は成形後室温において少なくとも3日間静置した。試験した商業的に入手可能な熱可塑性ポリウレタンの各々の化学的組成は、バリアン・アソシエーツ("V a r i a n A s s o c i a t e s")XL型200核磁気共鳴吸収分光計を用いて決定した。プロトンのスペクトルを使用した。熱可塑性ポリウレタンを、ジウテロー1',1,2,2-テトラクロロエタン中に2~5%の固形分で溶解し、100~120℃において検査した。

以下の実施例において、熱可塑性ポリウレタン

2,998,409号に従い調製した)であった。安定剤および酸化防止剤の使用は、本発明の実施可能性について必要ではない。それらは以下の実施例において熱的および酸化的安定性を改良するために使用し、そして試験した組成物の靱性に有意の影響を及ぼさなかった。

実施例1

熱可塑性ポリエステルポリウレタンの製造

本発明の組成物における使用に適当な熱可塑性ポリウレタンは、商業的に入手可能なものから選択することができ、あるいは既知の方法により製造することができる。典型的に適当なポリエステル・ポリウレタンは、次ぎのようにして製造した。

半球の底をもつ円筒形の反応器を使用した。反応器は内径約95mmおよび高さ約160mmであった。それは55/50内部ジョイントにおいて終っていた。それは機械的かきまぜ機の10m

mのツルーボアー("True bore")をかき
いませ案内と適合する55/50外側ジョイント、
温度計(17.8mmの浸漬)のための10
/30ジョイント、および添加のための追加の2
9/26ジョイントから作られた上部とともに使
用した。かきまぜの羽根は幅約41mmのガラス
プロペラであった。

1972gのルコフレックス("Rucoflex")S102P55(乾燥したヒドロキシル
末端ブチレンアジペート、ヒドロキシル価=5
5)および88.7gの最近蒸留した1,4-ブ
タンジオールを含有する混合物の383.1g
を、円筒形重合器に加えた。5滴(約0.05
g)の"DABCO"33LV(ジプロピレンジ
リコール中の33重量%のトリメチレンジアミ
ン)環式アミン触媒を、この混合物に添加した。
前記触媒を2時間で前記ジオール混合物中によく
混合されるまでかきまぜながら入れ、そしてこの
混合物を約55±5℃に維持した。

た。

次いで、ポリマーを立方体(6mmの辺)に裁
断し、ポリオキシメチレンと、前述のように、溶
融配合し、得られた組成物を射出成形し、そして
アイゾッド試験に付した。30重量%のこのポリ
ウレタンと70重量%のポリオキシメチレンホモ
ポリマーとの配合物についてのアイゾッド値は1
080J/mであった。

実施例2

熱可塑性ポリエーテルポリウレタンの製造

分子量1000のポリ(テトラメチレンエーテ
ル)グリコール(PTMEG-1000)を、1
00℃に加熱することにより乾燥し、次いで2m
mHgにおいて、初期の急速なガスの発生が遅い
速度(ほぼ5分)に低下するまで、かきまぜを増
加しながら脱ガスした。乾燥したPTMEG-1
000を室温に冷却し、窒素のもとに大気圧にお
いて貯蔵した。

乾燥したPTMEG-1000[1000g、

最近蒸留した溶融MDI[4,4'-メチレン
ビス(フェニルイソシアネート)]の88.9g
を、この混合物に加えた。このMDIをジオール
と、急速なかきまぜおよびかきまぜブレードに関
する反応ポットの上下の運動により、混合した。
(このかきまぜ機を時々停止させ、気泡をプロペ
ラのまわりの空洞形成区域から上昇させた)。こ
の混合物の温度は53℃から78℃に上昇し、こ
の時点においてそれを100℃に真空炉内で予熱
したパン[テフロン(Teflon®)のフルオ
ロカーボンポリマーでコーティングされている]
中に注いだ。前記パンおよび重合混合物を含有す
る炉を、0.5気圧に排気し、次いで圧力を窒素
で0.97に上げた。

重合を100℃および0.95気圧窒素圧にお
て66時間続けた。生じたポリマー(以後、ポリ
ウレタンAと呼ぶ)を真空炉から取り出し、冷却
した。このポリマーについて測定した固有粘度は
1.47(0:1%, DMF中、30℃)であっ

1モル]を1,4-ブタンジオール[182.2
g、2モル]と混合した。この混合物を90分間
かけて5リットル容の4首丸底フラスコにゆっく
り添加した。前記フラスコは、かきまぜ機、滴下
漏斗、ガス入口、および水スクラバーへのリード
をもつ大型のドライアイス/セトン冷却器を備え
た。(スクラバーへのリードは、窒素の要求コン
トロール源および反応フラスコへの吸引による戻
りを防止するためのトラップを有した。)生じた
溶液を約6時間かきまぜ、次いでドライアイス/
アセトン冷却器のもとに一夜乾燥させた。ドライ
アイス/アセトンを冷却器から次ぎの朝除去し、
そしてフラスコをガス入口管から入る窒素で24
時間バージして、スクラバーを経てホスゲンを除
去した。この手順により、混合ビスクロロホル
レートが得られた。

再結晶化ピペラジン(58.5g、0.68モ
ル)を、ワーリングブレンダー("Waring
g" blender)内の2.2リットルの塩化

メチレン(15℃)中に溶解した250g(0.48モル)と26.6g(0.16g)の塩化アジビル(新しく再蒸留した)との混合物に注意して添加した。急速な発熱反応が起こった。ビペラジンの添加後1分に、750mlの10%の炭酸ナトリウム水溶液を1度に加えた。混合を15分間続けた。氷を要求に応じて加えて沸騰をコントロールした。アガライト・ホワイト"Agarite White"酸化防止剤(N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン)(2.5g)を加え、前記粘濁乳濁液中にかきまぜて入れた。この乳濁液を6リットルの沸騰水で処理した。生ずる粘性塊を1リットルの沸騰水でブレンダーにもどし、最高の剪断条件下に10分間かきまぜた。加熱および混合により、残留溶媒を追出して微細に粒子化した塊を得た。

微細な塊を濾過し、洗液のpHが蒸留水のそれに等しくなるまで洗浄した。微細な塊を真空炉内で窒素のブリードを用いて18時間乾燥した。

曲げ弾性率およびアイゾッド値について試験し、次ぎの結果を得た。

表 I

実施例	ポリウレタン (重量%)	曲げ弾性率 (MPa)	アイゾッド 値(J/m)
対照	0	2620	123
3	5	2480	198
4	20	1360	443
5	25	1390	732
6	30	1230	1380
7	35	1010	1175+(a)
8	40	920	(b)

(a) 試験した6つの試料あるものについての値の平均1175J/m、そして他のものについて破壊は起こらなかった。

(b) 破壊はすべての試料について起こらなかった。

実施例 9 ~ 48

種々の熱可塑性ポリウレタンの比較

得られる熱可塑性ポリエーテルポリウレタン(以後ポリウレタンBという)は、82のショア-A硬度(ASTM D-2240)、210℃の熔融温度、-68℃の示差熱測定により測定したガラス転移温度および1.11g/cm³の密度を有した。ポリウレタンはm-クレゾール中(0.1%の濃度、30℃)で2~2.7の固有粘度を有した。クラッシュ・バークT₁₀₀₀(ASTM D-1043)は、-59℃であった。

ポリオキシメチレンホモポリマー中の30%のこのポリウレタンの配合物のについてのアイゾッド値は、897J/mであった。

実施例 3 ~ 8

熱可塑性ポリウレタンの比率の効果

下表Iにより詳しく記載するポリウレタン、前記表I中および以後ポリウレタンCという、を種々の比率でポリオキシメチレンホモポリマー中に配合し、そして標準の試験用棒材に射出成形し、

種々の商業的に入手可能な熱可塑性ポリウレタンを、種々の比率(20, 30または40重量%)で、ポリオキシメチレンホモポリマーと配合し、標準の試験用棒材に射出成形し、そして曲げ弾性率およびアイゾッドについて試験した。使用した種々のポリウレタン、および各々の化学的組成、固有粘度およびガラス転移温度を、下表IIに記載する。表IIにおいて、ADIP=アジピン酸、BDO=1,4-ブタンジオール、MDI=4,4'-メチレンビスフェニルイソシアネート、EG=エチレングリコール、PCL=ポリε-カプロラクトン、HPDPM=ジヒドロキシプロピルジフェニルエーテル、HDO=1,6-ヘキサジオール、PICM=4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、PTMEG=ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール、PPG=プロピレングリコール、HEHQ=ビス-(β-ヒドロキシエチル)-ヒドロキノン、I-P=イソフタル酸、DEG=ジエチ

シアネート。



表 II

実施例	ポリウレタン	組成 (重量%)				軟質セグメント	
						固有粘度	T _g (°C)
9	C	37	ADIP.	39	BDO, 24 MDI	1.33	-35
10	D	37	ADIP.	39	BDO, 24 MDI	1.04	-35
11	E	37	ADIP.	39	BDO, 24 MDI	1.13	-35
12	F	46	ADIP.	30	EG, 24 MDI	0.78	-20
13	G	16	ADIP.	6	BDO, 16 DEG,	-	-28
		34	PCL,	27	MDI		
14	H	45	ADIP.	4	BDO, 26 EG,	1.00	-18
		26	MDI				
15	I	35	ADIP.	35	BDO, 30 MDI	1.19	-33
16	J	44	ADIP.	35	BDO, 17 MDI	1.41	-15
		4	HDPDM,				
17	K	7	BDO,	33	MDI, 60 PTMEG	1.29	-28
18	L		HDO,	HYW		0.74	-21
19	M	36	BDO,	41	ADIP, 23 MDI	1.25	-22
20	N	37	BDO,	34	ADIP, 27 MDI	0.81	-33
21	O	43	BDO,	46	ADIP, 12 MDI	0.92	-30
22	P	36	BDO,	34	ADIP, 30 MDI	1.18	-24
23	Q	42	ADIP,	43	BDO, 15 MDI	0.69	9
24	R	42	BDO,	45	ADIP, 13 MDI	0.91	-26
25	S	56	PTMEG,	9	BDO, 35 MDI	1.50	-61
26	T	42	BDO,	36	ADIP, 22 MDI	0.72	-33
27	U	3	BDO,	27	MDI, 67 PTMEG	0.71	-34
		3	HEHQ				
28	V	38	BDO,	34	ADIP, 28 MDI	1.38	-28
29	W	56	PCL,	11	BDO, 33 MDI	0.73	-48

表 II (続き)

実施例	ポリウレタン	組成 (重量%)			固有粘度	軟質セグメント
						T _g (°C)
30	X	30	PCL, 42	PPG, 23 MDI	-	- 37
31	Y	59	PTMEG, 10	BDO, 31, MDI	0.58	- 61
32	Z	35	ADIP, 37	BDO, 28 MDI	0.64	- 34
33	AA	32	ADIP, 25	BDO, 26 MDI,	0.56	- 20
		17	HEHQ			
34	BB	26	ADIP, 36	BDO, 38 MDI,	0.89	- 12
35	CC	34	ADIP, 37	BDO, 29 MDI,	0.67	- 13
36	DD	56	PTMEG, 8	BDO, 37 MDI,	1.65	- 26
37	EE	32	ADIP, 33	BDO, 4 EG,	0.73	- 10
		21	MDI			
38	FF	38	BDO, 32	ADIP, 30 MDI	0.84	- 16
39	GG		PTMEG, PPG-ALLYL ETHER,	1.67	-	
			TDI			
40	HH	27	BDO, 21	ADIP, 42 PICM	0.69	- 18
		10	I-P			
41	II	71	PTMEG, 29	PICM	1.26	- 39
42	JJ	44	PTMEG, 11	BDO, 45 MDI	1.59	4
43	KK	6	BDO, 31	MDI, 64 PTMEG,	0.75	- 35
44	LL	6	PPG, 41	PTMEG, 9 BDO,	0.75	- 20
		6	PEG, 38	MDI		
45	MM	71	PTMEG, 29	PICM	0.77	- 36
46	NN		PTMEG, PICM	0.33	- 38	
47	OO	21	HDO, 37	PICM, 27 ADIP	1.20	10
		15	DEG			
48	PP	28	PTMEG, 17	BDO, 55 MDI	0.71	18

30重量%のこれらのポリウレタンの各々を含有する組成物について、および20および40重量%のポリウレタンを含有するいくつかの追加の組成物についてのアイゾッド値を、下表IIIに記載する。すべての場合において、このような試験を実施し、そして得られた試験データが存在する。さらに、30重量%のポリウレタンを含有する組成物についての曲げ弾性率を報告する。



表 III

実施例	ポリウレタン	アイゾッド値 (J/m)			曲げ弾性率 (MPa)
		20%	30%	40%	
9	C		1148		1240
10	D	443	1282	(a)	1310
11	E		1025		1210
12	F	166	774		1000
13	G		694		1120
14	H		513	689	1230
15	I		678	1004 + (b)	1230
16	J		641		1290
17	K		534		-
18	L		510		1140
19 (c)	M		800		1250
20	N	315	459	1036	1500
21	O		438		1180
22 (c)	P		1220		1240
23	Q		384	716 + (b)	1250
24	R		384		1230
25	S	139	375		1340
26	T	267	374	614	1140
27	U		368		1190
28	V		960		1290
29	W		326	502	1200
30	X		352	235	1050
31	Y		182	374 + (b)	1230
32	Z		326		1190
33	AA		208		1310

表 III (続き)

実施例	ポリウレタン	アイゾッド値 (J/m)			曲げ弾性率 (MPa)
		20%	30%	40%	
34	BB		304		1320
35	CC	144	294	1271	1210
36	DD		294		1460
37	EE		283		1300
38	FF		267		1280
39	GG		224		960
40	HH	144	224		1100
41	II		177		1410
42	JJ		150		1500
43	KK		128		1230
44	LL		123		1340
45	MM	117	91	(d)	1050
46	NN		89		1410
47	OO	80	64	(d)	1030
48	PP		64		1830

(a) 破壊せず。

(b) いくつかの試料について破壊せず。

(c) 60℃の型温度。

(d) ノッチ付きアイゾッド試験を実施するためには、ひどく割れすぎた。

これらのデータから、いくつかの結論を導き出すことができる。第1に、ポリウレタンの比率が大きくなると、組成物の靱性は高くなる。第2に、ガラス転移温度が約 -15°C 以上であるポリウレタンは例外的な靱性により特徴づけられない。第3に、約0.7より低い固有粘度を有するポリウレタンは、一般に、少なくとも30%の負荷において、例外的な靱性により特徴づけられない組成物を与える。最後に、種々の熱可塑性ポリウレタンは、ガラス転移温度および固有粘度のガイドラインが阻害されるかぎり、例外的な靱性により特徴づけられる組成物を与える。

実施例49～54

ポリウレタン相の平均の橋かけの効果

30重量%のポリウレタンDおよび70重量%のポリオキシメチレンホモポリマーを含有する組成物を調製した。これらの組成物は同一比率で同一成分を含有したが、成形条件は試料毎に意図的に変化させて、ポリウレタン相の平均の断面大

きさおよび引張り強さにも依存する。実施例49～52において試験した配合物について、報告した値は 1070 J/m に限定したが、それでもなおいくつかの試料は約 1350 J/m のレベルに到達した。なぜなら、それらの群におけるいくつかの試料は「無破壊」の挙動を示したからである。

実施例55～56

組成物中のポリウレタン相の比率の効果

ポリオキシメチレンホモポリマー中に、それぞれ35%および20%のポリウレタンDを含有する組成物を調製した。組成物の調製および試料の成形の条件は両者の場合において同一であったが、ポリウレタンの比率を変化させて、ポリウレタンの比率が低い(20%)とき、ポリウレタン相の非常に小さい平均の断面大きさ(0.38μ)でさえ適度のアイゾッド値を与えるにすぎないことを明らかにした。同様に、ポリウレタンの比率が大きい(35%)とき、ポリウレタン相の

さを変動させた。結果を下表IVに報告する。

表IV

実施例	平均の断面大きさ	アイゾッド値
	(μ)	(J/m)
49	0.27	$1070 + (a)$
50	0.36	$1070 + (a)$
51	0.37	$1070 + (a)$
52	0.45	$1070 + (a)$
53	0.56	326
54	0.68	395

(a) ある試料については破壊は起こらない。

いずれの場合においても、これらのデータが示すように、より小さいポリウレタン相の平均の断面大きさはより高い靱性を示す。 1070 J/m の値を超えると、割れが伝ばんしない試料の発生は 1600 J/m のレベルにおいてそのように増加し、6つの試料の組の非常に少ない数がわずかに裂けるにすぎないであろう。この高い値の限界は試験物理学の関数であり、そして多少試料の弾

比較的大きい平均の断面大きさ(0.59μ)でさえ極めてすぐれたアイゾッド値を与える。データを表Vに示す。

表V

実施例	ポリウレタンの比率	平均の断面大きさ	アイゾッド値
		(μ)	(J/m)
55	35	0.59	$1070 (a)$
56	20	0.38	445

(a) いくつかの試料について破壊なし。

実施例57～59

固有粘度の効果

ポリウレタンの固有粘度の靱性への影響を他のパラメーターから出来るだけ多く分離する努力において、主として固有粘度が互いに異なる、実施例1に記載するものに類似するある数の熱可塑性ポリウレタンを調製した。反応性成分の比の変動を小さくして、分子量が変化する種々の試料を調製した。さらに、高分子量の成分の調製において使

用した成分の純度の変動は分子量の変動を生じさせた。ポリウレタンの分子量（固有粘度により測定した）がポリオキシメチレンホモポリマー中の30%のポリウレタンの配合物のアイゾッド値にどのように影響を及ぼすかを、表Vは示す。強い相関関係が見い出せる。これらのデータから明らかのように、この型の熱可塑性ポリウレタンの好ましい固有粘度は、0.8より大きく、より好ましくは0.9より大きく、最も好ましくは1.0より大きい。

表VI

実施例	固有粘度	アイゾッド値 (J/m)
57	0.38	64
58	0.51	69
59	0.66	170
60	0.69	240
61	0.79	400
62	0.81	336

表VII

実施例	ポリウレタン	固有粘度	アイゾッド値 (J/m)	曲げ弾性率(MPa)
70	Z	0.64	326	1190
71	T	0.72	376	1140
72	N	0.81	459	1500
73	E	1.13	1025	1210
74	I	1.19	694	1240

次ぎの群の実験は「並行して」実施せず、したがって正確かつ精密な比較を表わすことができないが、固有粘度の影響は、すべての他のパラメーターがほぼ等しいとして、理解することができる。セグメントの比率は事実多少変化するが、ポリウレタンのすべてはADI P/B DI/M DI型であり、そしてすべては-33~-35℃の範囲のガラス転移温度を有する。

表VIII

アイゾ

63	0.86	422
64	1.00	774
65	1.01	593
66	1.05	497
67	1.15	897
68	1.29	880
69	1.47	1080

実施例70~81

固有粘度の効果

実施例の前の組のようにコントロールしないが、固有粘度とアイゾッド値との間の関係は、すぐ下の実施例においてさらに明らかになる。これらの実験の各々は前述のように実施し（ポリオキシメチレンホモポリマー中の30重量%のポリウレタン）、そして各ポリウレタンはガラス転移温度が-20℃以下であるブタンジオールアジペートの軟質セグメントおよびブタンジオール-MDIの硬質セグメントを含有した。これらの試験の結果を下表VIIおよびVIIIに示す。

実施例	ポリウレタン	固有粘度	アイゾッド値 (J/m)	曲げ弾性率(MPa)
75	Z	0.64	326	1190
76	T	0.72	376	1130
77	N	0.81	459	1500
78	D	1.04	1282	1310
79	E	1.13	1025	1210
80	I	1.19	678	1230
81	C	1.33	1148	1240

実施例82~99

Fig. 平均の断面大きさ、固有粘度およびアイゾッド値の間の相関関係

30重量%の種々の熱可塑性ポリウレタンの各々および70重量%のポリオキシメチレンホモポリマーを用いて組成物を調製した。試料を前述のように調製し、かつ試験し、そして下表IXに結果をポリウレタンのガラス転移温度の減少する順序で報告する。



表 IX

実施例	ポリウレタン	軟質セグメント	平均の断面大きさ	固有粘度	アイゾッド値
		T _g (°C)	(μ)		(J/m)
82	PP	18	0.40	0.71	64
83	Q	9	0.31	-	384
84	JJ	4	0.38	1.59	150
85	BB	-12	0.57	0.89	304
86	CC	-13	0.51	0.67	294
87	J	-15	0.42	1.41	641
88	H	-18	0.36	1.00	513
89	F	-20	0.37	0.78	774
90	AA	-20	0.61	0.56	208
91	L	-21	0.53	0.74	518
92	G	-28	0.47	1.04	694
93	I	-33	0.64	1.19	513
94	N	-33	0.54	0.84	459
95	Z	-34	0.53	0.64	326
96	D	-35	0.44	1.04	1282
97	X	-37	0.69	-	352
98	W	-48	0.50	0.73	326
99	B	-55	0.36	-	897

これらに試験において測定したパラメーターを、上に論じたように、互いにかつ他のパラメーターから分離することは不可能であるが、一般に、ポリウレタン相が小さい平均の断面大きさを有し、最低のガラス転移温度を有し、かつ0.7より大きい固有粘度を有する組成物は、最大の靱性を示すことが示された。

実施例100～106

ポリオキシメチレンコポリマーの組成物

ポリオキシメチレンコポリマーを使用して、例外的な靱性により特徴づけられる組成物を調製することもできる。以下の実施例の各々において、30重量%のポリウレタンBまたはD（上の表IIに記載されている）を、前述のように、70重量%の列挙したポリオキシメチレンコポリマーの各々とともに溶融配合した。次いで、標準試験試料を射出成形により、前述のように、調製し、そしてアイゾッド値を得た。結果を下表Xに報告する。実施例100～105におけるポリオキシメ

チレンポリマーの各々は、ほぼ2重量%のエチレンオキシドを含有するジポリマーである。実施例106のコポリマーは、約2重量%のエチレンオキシドおよび約500ppmの1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルを含有するターポリマーであると信じられる。

表 X

実施例	ポリウレタン	コポリマー	アイゾッド値 (J)
100	D	"Celon" M 25-04	1282
101	D	"Polyplic stics" M2 5-01	967
102	D	"Ultrafo rm" 2320X	1271
103	D	"Ultrafo rm" H2200	1159
104	D	"Ultrafo	1143

r m" H 2 3 2 0

X

1 0 5 D "H o s t a f o 9 4 0

r m" C 2 5 2 1

1 0 6 B "C e l o n" U 1 1 3 7

1 0 - 0 1

実施例 1 0 7 ~ 1 1 0

熱可塑性ポリウレタンの配合物の使用

ある場合において、本発明の組成物をポリオキシメチレンの1種または2種以上の熱可塑性ポリウレタンと溶融配合することにより調製することが望ましいことがある。さらに、ある場合において、ポリウレタン類の組み合わせは等量の単独で使用するポリウレタンよりも効果があることがある。

2種の熱可塑性ポリウレタン配合物、50/50および25/75（ポリウレタンF/ポリウレタンS）、を二軸スクリュウ押出機に通し、次いでペレット化および乾燥することにより調製し

ウレタンを実施例1に記載するように調製したが、ただし出発物質は等モル量のポリブチレンアジペート（分子量約1950）およびMDIを含有したが、ブタンジオールの連鎖延長剤を含有しなかった。固有粘度は1.87であり、そしてポリオキシメチレンホモポリマー中に配合するとき、成形後4日において、830 J/mのノッチ付きアイゾッド値を与えた。

実施例 1 1 2 ~ 1 1 4

低レベルの硬質セグメントを有するポリウレタンを含有する組成物

同様に、非常に小さい比率の硬質セグメントを含有するポリウレタンを、本発明の組成物の調製において使用することができる。ポリウレタンは実施例1に記載するように調製したが、ただし出発物質は下表XIIに示す相対的モル量で使用了。ポリウレタンの固有粘度および30%のこのようなポリウレタンをポリオキシメチレンホモポリマー中に含有する組成物のアイゾッド値を、また

た。次いで、それらおよび個々の熱可塑性ポリウレタンの対照をポリオキシメチレンホモポリマー中に30重量%のレベルで配合した。次いで、配合物を成形し、そして特徴づけた。2種のポリウレタン類の組み合わせがいずれの成分自体よりも高い靱性をいかに与えるかを、表XIIに示す。

表 XIIポリウレタンの重量比率

実施例	ポリウレタン		アイゾッド値 (J/m)
	F	S	
1 0 7	0	1 0 0	3 7 4
1 0 8	2 5	7 5	9 5 6
1 0 9	5 0	5 0	9 9 9
1 1 0	1 0 0	0	7 7 4

実施例 1 1 1

すべての軟質セグメントのポリウレタン含有する組成物

硬質セグメントをもたないポリウレタンを本発明の組成物において使用することもできる。ポリ

表XIIに示す。

表 XII

実施例	ポリウレタン		MDI		ブタンジオール		アイゾッド値 (J/m)
	タン	MDI	ル	粘度	固有	ド値	
1 1 2	1.0	1.17	0.17	1.90			714
1 1 3	1.0	1.25	0.25	2.19			819
1 1 4	1.0	1.34	0.34	1.96			729

実施例 1 1 5

広い分子量分布の軟質セグメントを有するポリウレタン含有する組成物

変化する長さの軟質セグメントを有するポリウレタンを、本発明の組成物の調製において使用することができる。ポリウレタンは実施例1に記載するように製造したが、ただし出発材料はポリブチレンアジペート類の混合物（一方は分子量が1030でありかつ混合物の20.8重量%を構成し、そして他方は分子量が2250でありかつ混

合物の79.2重量%を構成する)を含んだ。ポリブチレン混合物の平均分子量はほぼ1950であつた。ポリオキシメチレンホモポリマー中の30重量%のこのポリウレタン(固有粘度約1.50)の配合物は、940 J/mのアイゾッド値を与えた。

実施例116

広い分子量分布をもつポリウレタンを含有する組成物

同様に、変化する分子量のポリウレタンから本発明の組成物を調製することができる。2種のポリウレタンを実施例1に記載するように製造し、一方は1.79の固有粘度を有し、そして他方は0.83の固有粘度を有する。70%の第1のポリウレタンと30%の第2のポリウレタンとの配合物を調製し、そしてポリオキシメチレンホモポリマー中に30%のこの配合物を含有する組成物は824 J/mのアイゾッド値を与えた。

実施例117

したが、出発物質は4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)の代わりに4,4'-ジクロロヒキシルメタンジイソシアネート(PICM)の等モル量を含んでいた。ポリウレタンの固有粘度は1.44であり、そしてポリオキシメチレンホモポリマー中に30%のこのポリウレタンを含有する組成物は720 J/mのアイゾッド値を与えた。

実施例119

低分子量のポリオキシメチレン

の組成物

約38,000の数平均分子量を有するアセテート末端キャップしたポリオキシメチレンホモポリマー中の40重量%のポリウレタンFの配合物を、上に記載したように押出した。この配合物を前述の方法におけるように射出成形し、ただし40℃の型温度を使用した。アイゾッド値は513 J/mであつた。

実施例120

分枝鎖のポリウレタンを含有する組成物

分枝鎖のポリウレタンを、実施例1に記載するように、0.9%のブタンジオール出発物質の代わりに0.6%のトリメチロールプロパンを使用することにより調製した。このポリウレタンは1.89の固有粘度を有し、そしてポリオキシメチレンホモポリマー中に30%のこのポリウレタンを含有する組成物は888 J/mのアイゾッド値を与えた。この組成物を実施例1に記載するように配合したが、6オンスのバン・ドーン(Van Dorn)成形機により185℃のバレルおよびノズルの設定、60℃の型温度、3/45/15増圧(boost)/射出/保持サイクル、ラム速度について「速い」設定、および50 psiの背圧で成形した。

実施例118

PICMをもつポリウレタンを含有する

組成物

ポリウレタンを実施例1に記載するように調製

ポリオキシメチレンホモポリマーおよび分枝鎖のターポリマーを含有する組成物

30%のポリウレタンD、7%の"Celcon"U-10(分枝鎖のターポリマーは、約2重量%のエチレンオキシド、約500 ppmの1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテルおよび残部のメチレンオキシドを含有すると信じられる)、および63%のポリオキシメチレンホモポリマーを含有する組成物を調製した。この組成物は1110 J/mのアイゾッド値を有した。

実施例121~124

成形条件の効果

前述のように、成形条件は造形品の性質に影響を及ぼす。たとえば、より冷たい型温度は一般により小さい粒子サイズを与え、したがってより高いアイゾッド等級を与える。同様に、より高いバレル温度は、一般に、少なくともポリウレタンが分解する点までにおいて、より高いアイゾッド等級をもつ造形品を与える。70重量%のポリオキ

シメチレンホモポリマー中の30重量%のポリウレタンDの前もって溶融配合した配合物を、表Ⅻに特定するパラメーターを除外して、前述したように、射出成形機を用いて試験試料に成形したとき、得られたデータを表Ⅻに要約する。アイゾッド等級は、普通のように3日ではなく、成形後わずかに24時間後に取った。



実施例	表Ⅻ バレルの選択 温度の設定(℃)				型温度 (℃)	アイゾッド値 (J/m)
	後部	中央	前部	ノズル		
121	170	180	180	190	50	945
122	170	180	180	190	90	395
123	180	190	200	210	50	1319
124	180	190	200	210	90	1084

同時の熔融配合および成形

前もって熔融配合された本発明の組成物から造形品を製造することが好ましいが、熔融配合および成形を同時に実施することができる。実施例 1 の直前に記載した安定剤および酸化防止剤を含有する 30 重量%のポリウレタン D および 70 重量%のペレット化されたポリオキシメチレンホモポリマーのペレット配合物を、プラスチック袋内で混転し、次いで 1.5 オンスのアーバーク (Arburg) 射出成形機により、1.4 MPa の背圧、60°C に型温度および 5 秒の増圧 (boost) を用いて成形した。得られる試料は 1175 J/m のノッチ付きアイゾッド値を有した。

実施例 126

高い配合温度

熱可塑性ポリウレタンおよびポリオキシメチレンについて通常用いるものよりかなり高い熔融温度は、これらの高温における合計の時間を最小

で成形した材料は 1120 J/m のアイゾッド値を有した。

本発明のポリオキシメチレン組成物は、仕上げ製品、たとえば、スポーツ用ヘルメット、安全ヘルメット、靴のクリート、安全ステアリング・コラム (steering column) 成分、特殊ジッパーおよび鉄道結合絶縁材の製造において有用である。これらの組成物から作られた製品の例外的な靱性と、ポリオキシメチレン組成物において通常見い出される他の顕著な性質との組み合わせにより、これらの製品は、工業用プラスチックが従来不適当であった用途、たとえば、燃料タンクによく適する。

特許出願人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・
アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島平吉

外 1 名



とするように注意する場合、使用することができる。スクリューを 28 mm の二軸スクリー押出機のために設計して、配合物を後部の真空口に供給し、かつポリオキシメチレンの熔融を防止するために最小に機械的エネルギーで、混練ブロックへ移送した。配合後非常に短時間で、熔融物はダイを出、水で急冷された。スクリーウの設計は、次ぎの通りであった：チップ、030/010、030/030、24/016 LH、KB 045、次いで後部の真空口を過ぎた 045/090 の供給区画。バレル区画を加熱または冷却した。後部-H₂O、後部-中央-H₂O、中央 150°C、前部-中央 190°C、前部 190°C、およびダイ 190°C。押出機は 157 rpm および 8.2 kg/時の供給速度において運転した。組成物はポリオキシメチレンホモポリマー中の 30% のポリウレタン C であった。熔融物の温度は 270°C に到達したが、組成物の押出されたストランドは白色であり、そして 60°C の型温度におい

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.